

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-091738

出 願 人

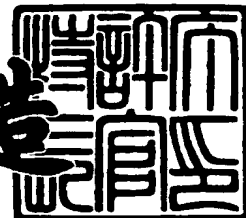
Applicant(s):

同和鉱業株式会社

2001年10月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3093373

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-D1-486

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22B 3/04

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会
社内

 【氏名】 渡邊 嘉之

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会
社内

 【氏名】 猿田 薫

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会
社内

 【氏名】 鳴海 明

【特許出願人】

 【識別番号】 000224798

 【氏名又は名称】 同和鉱業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100075214

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 丸岡政彦

 【電話番号】 03-5524-0822

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 060392

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001415

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 亜鉛精鉱の浸出法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 遊離硫酸と三価の鉄イオンとを含有する水溶液中において亜鉛精鉱を磨鉱することによって該亜鉛精鉱中の亜鉛を浸出することを特徴とする亜鉛精鉱の浸出法。

【請求項 2】 前記磨鉱を大気圧下で行う、請求項 1 記載の浸出法。

【請求項 3】 前記浸出に伴って前記亜鉛精鉱の粒子表面に生成される副生物を前記磨鉱により剥離して該浸出時間を短縮する、請求項 1 または 2 記載の浸出法。

【請求項 4】 前記浸出により前記三価の鉄イオンが還元されて生じた二価の鉄イオンを含有する浸出後液中に酸素を供給することによって該二価の鉄イオンを三価の鉄イオンに酸化した液を前記磨鉱の工程に繰り返す、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の浸出法。

【請求項 5】 前記磨鉱の工程へ供給または繰り返される前記水溶液または前記浸出後液の送液配管内に酸素を供給して該管内を加圧状態にする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の浸出法。

【請求項 6】 前記水溶液中の遊離硫酸濃度を浸出終了時点で 4 0 g / L 以上としてジャロサイトの生成を抑制する、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の浸出法。

【請求項 7】 前記水溶液中の三価の鉄イオン濃度を 5 ～ 6 0 g / L の範囲とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の浸出法。

【請求項 8】 鉛、金および銀のうちの少なくとも 1 種の金属元素を含有する前記亜鉛精鉱中の該金属元素が濃縮された前記浸出後の残渣を浮選し該金属元素を回収する、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の浸出法。

【請求項 9】 前記浮選によって得られた浮鉱を硫黄の融点以上の温度に加熱して該浮鉱中の単体硫黄を揮発回収する、請求項 8 記載の浸出法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、亜鉛、更には鉛、金、銀等の有価金属元素を含有する硫化物である亜鉛精鉱（単に、亜鉛精鉱という。）から亜鉛、更には鉛、金、銀等の有価金属元素および単体硫黄を回収する湿式亜鉛製錬における亜鉛精鉱の浸出法に関する。

【0002】

【従来の技術】

亜鉛精鉱の浸出等に関する従来の技術としては、特許公報第2856933号および特公平6-43619に開示された方法がある。

まず、特許公報第2856933号によれば、次に述べるような方法を用いて亜鉛精鉱が処理される。すなわち、亜鉛精鉱の浸出は二段階で行われるものであって、亜鉛精鉱を焙焼して亜鉛▲か▼焼物を生成後、中性浸出を行う。次いで電解処理工程において得られた戻し酸を用いて強酸浸出を行い、未浸出亜鉛精鉱及び焙焼により生成した難溶性のジンクフェライトを分解する。亜鉛の浸出に必要な三価の鉄イオンはジンクフェライト分解によって生じる鉄量だけでは不十分のため、浸出後液中の二価の鉄イオンを酸化して再利用するという方法により浸出を行っている。この結果90～95℃において6～10時間かけて99%の亜鉛回収率を達成している。また、浸出時に生成する残渣は、溶鉱炉を用いて乾式冶金処理して有価金属を回収するか、若しくは浸出残渣を浮選にかけて有価金属を濃縮し回収している。

【0003】

一方、特公平6-43619に記載されている亜鉛精鉱の処理方法は、亜鉛精鉱を少なくとも2段階以上にわたって浸出する方法であり、鉱石を粉砕して微粒化した後、第1段階浸出では、温度125～160℃、最終遊離硫酸濃度20～60g/L、三価の鉄イオン濃度1～5g/Lとなるように酸素圧をかけた状態で加圧浸出を行い、亜鉛を不完全溶解する。その後の第2段階浸出では、大気圧下において、電解処理工程で発生する戻り酸を過剰に用い、遊離硫酸濃度60～160g/L、三価の鉄イオン濃度2～3g/Lとなるように酸素を供給した状態で浸出を行い、硫酸亜鉛溶液と浸出残渣を形成させる。この際形成される残渣には

残留亜鉛、銅、鉄、大部分の鉛及び貴金属が含まれているので、浮選により分離回収を実施する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上に述べた従来の方法は、既存の焙焼－浸出－電解工程への組み込みが可能であり、かつ既存の設備への増強が少なく良いという利点があった。また、投入する亜鉛精鉱中の亜鉛の回収率も高く、かつ銅、鉛、および他の貴金属の回収も同時に行うことが可能であるという優れた点がある。しかし、亜鉛を溶液中へ完全に溶解するのに要する時間が長いことや、酸化反応を促進させるためにオートクレーブ等の圧力容器や規模の大きい反応槽等を必要とするため、建設費が高いという問題を抱えていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】

このような従来技術の問題を解決するために本発明者らは種々の検討を重ねた結果、亜鉛精鉱を磨鉱しながら浸出することにより、又は磨鉱と浸出を別個に行うことによっても、該亜鉛精鉱の表面にある浸出反応を阻害する成分を剥離または分離除去することで、亜鉛の浸出速度が飛躍的に向上することを発見した。

また、亜鉛精鉱を浸出する際にポンプで液を循環させている間に酸素を配管内に供給し、配管内を加圧状態にすることで、反応により消費されて二価の鉄イオンに変化した鉄イオンを三価の鉄イオンに再生して浸出に再利用することができ、大規模な圧力容器を用いずに鉄イオンを酸化させることに成功した。

【0006】

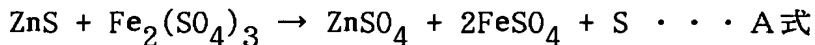
すなわち本発明は、第1に、遊離硫酸と三価の鉄イオンとを含有する水溶液中において亜鉛精鉱を磨鉱することによって該亜鉛精鉱中の亜鉛を浸出することを特徴とする亜鉛精鉱の浸出法；第2に、前記磨鉱を大気圧下で行う、第1記載の浸出法；第3に、前記浸出に伴って前記亜鉛精鉱の粒子表面に生成される副生物を前記磨鉱により剥離して該浸出時間を短縮する、第1または2記載の浸出法；第4に、前記浸出により前記三価の鉄イオンが還元されて生じた二価の鉄イオンを含有する浸出後液中に酸素を供給することによって該二価の鉄イオンを三価の

鉄イオンに酸化した液を前記磨鉱の工程に繰り返す、第 1 ～ 3 のいずれかに記載の浸出法；第 5 に、前記磨鉱の工程へ供給または繰り返される前記水溶液または前記浸出後液の送液配管内に酸素を供給して該管内を加圧状態にする、第 1 ～ 4 のいずれかに記載の浸出法；第 6 に、前記水溶液中の遊離硫酸濃度を浸出終了時点で 4 0 g / L 以上としてジャロサイトの生成を抑制する、第 1 ～ 5 のいずれかに記載の浸出法；第 7 に、前記水溶液中の三価の鉄イオン濃度を 5 ～ 6 0 g / L の範囲とする、第 1 ～ 6 のいずれかに記載の浸出法；第 8 に、鉛、金および銀のうちの少なくとも 1 種の金属元素を含有する前記亜鉛精鉱中の該金属元素が濃縮された前記浸出後の残渣を浮選し該金属元素を回収する、第 1 ～ 7 のいずれかに記載の浸出法；第 9 に、前記浮選によって得られた浮鉱を硫黄の融点以上の温度に加熱して該浮鉱中の単体硫黄を揮発回収する、第 8 記載の浸出法、を提供する。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

亜鉛精鉱を電解処理により発生した遊離硫酸濃度 1 5 0 ～ 2 0 0 g / L 程度の電解工程の戻り酸および鉄を除去した後に発生する后液を用いて 8 0 ～ 9 5 ℃ まで昇温させ亜鉛の浸出反応を起こす。この際の反応は以下の通りである。



A 式の反応を促進するために必要な三価の鉄は、処理する亜鉛精鉱中の鉄を用いることとする。その場合、浸出時の三価の鉄イオン濃度は好ましくは 5 ～ 6 0 g / L の範囲、さらに好ましくは 5 ～ 1 5 g / L とする。三価の鉄イオン濃度が 5 g / L 未満では A 式の反応速度が不十分であり、6 0 g / L 以上では効果が飽和してくる。

この反応は、時間と共に進行するものの、反応により生成した単体硫黄等の副生物が亜鉛精鉱の粒子表面に生成、付着するために反応界面が減少し、その結果その後の反応速度が低下し、全ての亜鉛を浸出させるためには多大の時間を要していた。

本発明の方法では、A 式の反応で生成し、粒子表面に生成、付着した単体硫黄等の副生物を剥離または分離させるためにボールミル等の粉碎機を用いて、亜鉛

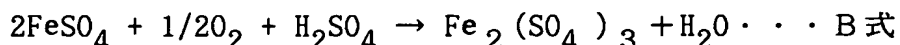
精鉱を磨鉱しながら浸出を行った。また、磨鉱工程と浸出工程を別個に行うこともできる。すなわち、亜鉛精鉱を一旦浸出した後に、磨鉱して粒子表面に生成、付着した副生物を剥離、分離してから、再度浸出し、引き続き磨鉱を行うというように交互に各工程を繰り返すことによって目的を達成することができる。なお、磨鉱に使用する粉碎機は、亜鉛精鉱の粒子表面の単体硫黄等副生物を剥離または分離する目的に適する装置であれば、ボールミルに限定されない。このような粉碎機には、例えばロッドミル、タワーミル、振動ミル、アトリションミル等がある。また、磨鉱により亜鉛精鉱がより微細化され比表面積が増えるためより浸出を促している。磨鉱前の亜鉛精鉱の粒度は、特に問わないが、より浸出時間を短縮するためには小さい方が望ましく、好ましくはメジアン径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、90%粒子径が $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ である。メジアン径が $1 \mu\text{m}$ より細かいと鉱石の移送時に飛散しやすくなり原料歩留まりの低下を招く、 $100 \mu\text{m}$ より大きいと効果が十分に得られない。

また、磨鉱条件としては磨鉱時のスラリー濃度は高い方が良く、好ましくは 30 g/L 以上が良い。

【0008】

この浸出反応により浸出残渣が発生するが、浸出条件によっては、反応時に鉛ジャロサイトが生成する。この鉛ジャロサイトが存在すると、生成する浸出残渣量が増大するために、残渣処理にかかるコストの増大に繋がる。従って、浸出反応時にはジャロサイト生成を抑制するために浸出終了時点での遊離硫酸濃度を 40 g/L 以上にする必要がある。

次にA式の反応を見れば明らかなように、亜鉛精鉱の浸出が進行するに伴い、浸出に必要な三価の鉄イオンが消費され減少してくる。三価の鉄イオンがなくなればA式の反応は進行せず、浸出反応が停止する。これを防ぐための方法として、亜鉛精鉱中の亜鉛量に相当する量の三価の鉄イオンを繰り返すか、反応により発生した二価の鉄イオンを酸化することで三価の鉄イオンを再生させ、再利用する方法がある。この酸化反応は次のB式に示す通りである。



鉄イオンの酸化反応を大気圧下で行うと、この酸化反応は非常に速度が遅い。

そこで、オートクレーブなどの圧力容器を使用して加圧状態とし、反応速度を速めて酸化するのが一般的である。しかし、オートクレーブ等の圧力容器は扱いにくく、かつ高価な設備であるために、本発明では加圧状態を配管内で作り出し、配管内を液が流れる間に二価の鉄イオンの酸化を行うことで三価の鉄イオンを再生し、浸出工程へ戻して再利用する。

【0009】

以上のような浸出、鉄イオンの酸化を段階的に実施することにより約30分で亜鉛精鉱中の亜鉛分の約95%を浸出させることが可能となり、従来の方法での反応時間を大幅に短縮することが可能となった。また、浸出用の水溶液中において磨鉱することによってこの効果が得られるが、前述のように磨鉱と浸出とを交互に行うことによってこの効果を得ることができる。

浸出により得られた浸出後の液は浄液工程を経て、電解処理工程へと送液されて液中から亜鉛が電気亜鉛として回収される。また、浸出残渣中には鉛、銀、単体硫黄及びその他の貴金属が混入しているためにこれらを分離除去する必要がある。そのため、浸出残渣を浮選工程へと送り、硫化物及び単体硫黄とその他の金属を分離し処理する必要がある。この場合、浸出後に固液分離操作を行って浸出残渣を濃縮スラリーとした後、空気を吹き込みながら実液のまま浮選を行う。これにより、硫黄及び硫化物は浮鉱側へ、鉛、珪酸および貴金属は尾鉱側へと移行する。

得られた浮鉱中の単体硫黄は融点以上の温度で揮発させて気体とさせて、冷却回収する。尾鉱には鉛および貴金属が含まれているので、乾式冶金処理によりこれらの鉛、貴金属を回収する。

【0010】

【実施例】

【実施例1】 粉砕機として、市販の試験用アトリションミル型粉砕機アトライター（商品名）を使用した。アトライターの容量は5.4L（200mmφ×176mmH）、材質はSUS304、モーター回転数は170rpm以上、使用ボールはアルミナボール（9mmφ、約3kg投入）である。

浸出用水溶液として、亜鉛濃度を100g/L、三価の鉄イオン濃度を30g

／L、遊離硫酸濃度を40 g／Lに調整した水溶液を用意した。

亜鉛精鉱は、表1の組成を有する亜鉛精鉱を使用した。Zn、Fe、Pb、Cd、Cu等の金属元素は、硫化物の形で亜鉛精鉱中に含有されている。亜鉛精鉱の粒度は、メジアン径が25 μ m、90%粒子径が70 μ mである。

【0011】

【表1】

金属元素	Zn	Fe	Pb	Cd	Cu
品位	53.67 %	4.80 %	1.26 %	0.26 %	1.51 %

【0012】

上記の浸出用水溶液2.0 Lを上記の粉砕機の中に入れ、90℃まで昇温した。昇温した上記水溶液に上記の亜鉛精鉱60 gを添加して、粉砕機を運転させて磨鉱、浸出を開始した。5分毎に粉砕機中のスラリーをサンプリングしながら30分間粉砕機の運転を続け、粉砕機内で亜鉛精鉱と上記水溶液とを反応させた。採取した各サンプルを濾過し、ケーキ（残渣）を十分水洗した後、残渣品位を測定し、亜鉛精鉱品位と残渣品位から亜鉛浸出率を求めた。

上記の条件で試験を実施した結果、表2に示すような亜鉛浸出率が得られ、僅か30分の浸出で95%の亜鉛浸出率を達成できることが確認された。

【0013】

【表2】

時間（単位：分）	亜鉛浸出率（単位：％）
5	40.8
15	46.6

20	70.2
25	92.7
30	95.1

【0014】

【実施例2】 実施例1に示したアトライターを用いて磨鉱、浸出試験を行った。試験は亜鉛濃度 100 g/L、三価の鉄イオン濃度 15 g/L、遊離硫酸濃度 40 g/Lの母液を作成し、この母液の中に亜鉛精鉱を前記母液に対して30 g/Lとなるように添加し、10分間浸出を行った。浸出後、スラリーを200 g/Lに調整し、アトライターで1分間粉碎を行った。粉碎後、スラリーを濾過し、残渣を得た。ここまでの手順を1回の試験とし、その後残渣を母液に入れ、再度繰り返し試験を行った。この繰り返し操作回数と亜鉛浸出率の関係を調査した。この際の亜鉛精鉱は実施例1と同一組成のものを用いた。その結果を以下の表3に示す。

【0015】

【表3】

繰り返し回数	亜鉛浸出率 (%)
1回目	72.7%
2回目	89.5%
3回目 (浸出10分のみ)	96.5%

【0016】

このように上述の操作を2回繰り返し、最後に10分間浸出をすることで、亜鉛の浸出率は96.5%を達成した。この操作に係る時間は磨鉱時間を加味して

も32分程度であり、実施例1と同様に短時間で高浸出率を達成することができた。

【0017】

【発明の効果】

ボールミル等の粉碎機を使用し、亜鉛精鉱の粒子表面に生成する単体硫黄等の副生物を剥離、分離しながら浸出を行うことにより、従来6～10時間程度必要であった浸出時間をその10分の1以下である30分程度まで短縮することが可能になった。浸出により消費される三価の鉄イオンは、配管内に酸素を導入しながら再生することが可能であり、オートクレーブ等の圧力容器が不要となった。従って、従来法に比べて浸出時間を大幅に短縮することができ、また酸化に必要な設備が不要となるため、これらの方法を組み合わせて利用することによって建設費、操業コストの大幅な削減が可能となった。また、本発明の方法は、既存の設備への組み込みが可能であり、小規模の建設によって亜鉛生産量の増産を行うことが可能になった等の効果を奏するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 亜鉛精鉱を浸出する従来の方法は、亜鉛の浸出に長時間を要し、また、酸化反応を促進させるためにオートクレーブ等の圧力容器を要し建設費が高いため、浸出時間の短縮、建設費の削減が求められる。

【解決手段】 ボールミル等の粉碎機を使用し、亜鉛精鉱の粒子表面に生成する単体硫黄等を剥離しながら浸出を行う。浸出により消費される三価の鉄イオンは、送液配管内の浸出後液に酸素を導入して再生し、繰り返し使用することができる。この浸出法により、浸出時間を大幅に短縮することが可能になり、オートクレーブ等の圧力容器が不要となる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-091738
受付番号	50100443765
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年 4月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 3月28日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000224798]

1. 変更年月日	1990年 8月 7日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
氏 名	同和鉱業株式会社